

PATENT ABSTRACTS OF JAPAN

(11)Publication number : 2002-056970

(43)Date of publication of application : 22.02.2002

(51)Int.Cl.

H05B 33/02
C08K 3/00
C08L 67/00
C08L 69/00
C08L 83/00
C08L 101/00
H05B 33/04
H05B 33/14

(21)Application number : 2001-175074

(71)Applicant : GENERAL ELECTRIC CO <GE>

(22)Date of filing : 11.06.2001

(72)Inventor : DUGGAL ANIL RAJ

(30)Priority

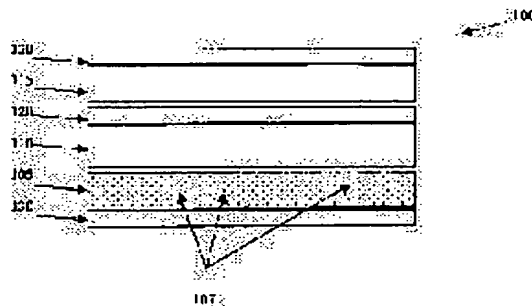
Priority number : 2000 592076 Priority date : 12.06.2000 Priority country : US

(54) PLASTIC SUBSTRATE HAVING IMPROVED SHIELDING FOR ELEMENTS SENSITIVE TO WATER AND/OR OXYGEN SUCH AS ORGANIC ELECTROLUMINESCENT ELEMENT

(57)Abstract:

PROBLEM TO BE SOLVED: To provide a substrate for an organic LED having improved shielding that is capable of preventing earlier deterioration in the organic LED due to permeation of water and oxygen, without obstructing the transmission of light from the organic electroluminescent element.

SOLUTION: This invention relates to an organic electroluminescent element which comprises a first conductor, an organic luminous layer that emits light of an intrinsic wavelength of the first conductor, a second conductor on the organic luminous layer, and a transparent or substantially transparent substrate on at least one conductor. The above substrate contains dispersed particles of a getter substance in an effective volume for protecting the organic luminous layer from the damage by oxygen and/or water for desired operating period. The getter substance has a particle size that is smaller than the intrinsic wavelength of the light emitted so as to maintain the transparency or substantial transparency of the substrate. The manufacturing method of this element is also provided.



LEGAL STATUS

[Date of request for examination]

[Date of sending the examiner's decision of rejection]

[Kind of final disposal of application other than the examiner's decision of rejection or application converted registration]

[Date of final disposal for application]

[Patent number]

[Date of registration]

[Number of appeal against examiner's decision of rejection]

[Date of requesting appeal against examiner's decision of rejection]

[Date of extinction of right]

(19) 日本国特許庁 (J P)

(12) 公開特許公報 (A)

(11) 特許出願公開番号

特開2002-56970

(P2002-56970A)

(43) 公開日 平成14年2月22日 (2002.2.22)

(51) Int.Cl. ⁷	識別記号	F I	テマコード* (参考)
H 0 5 B 33/02		H 0 5 B 33/02	3 K 0 0 7
C 0 8 K 3/00		C 0 8 K 3/00	4 J 0 0 2
C 0 8 L 67/00		C 0 8 L 67/00	
69/00		69/00	
83/00		83/00	

審査請求 未請求 請求項の数38 O L 外国語出願 (全 31 頁) 最終頁に続く

(21) 出願番号 特願2001-175074(P2001-175074)
(22) 出願日 平成13年6月11日 (2001.6.11)
(31) 優先権主張番号 09/592076
(32) 優先日 平成12年6月12日 (2000.6.12)
(33) 優先権主張国 米国 (U S)

(71) 出願人 390041542
ゼネラル・エレクトリック・カンパニイ
GENERAL ELECTRIC CO
MPANY
アメリカ合衆国、ニューヨーク州、スケネ
クタディ、リバーロード、1番
(72) 発明者 アニル・ラジ・ドゥガル
アメリカ合衆国、ニューヨーク州、ニスカ
ユナ、アルゴンクウィン・ロード、2322番
(74) 代理人 100093908
弁理士 松本 研一

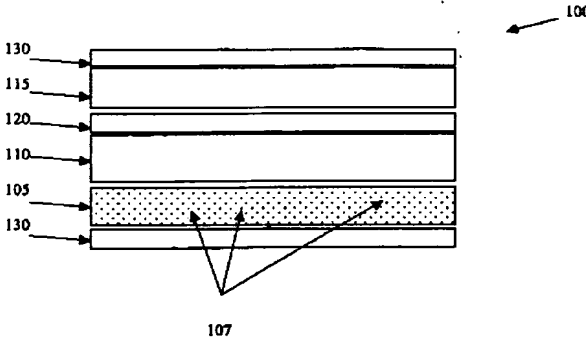
最終頁に続く

(54) 【発明の名称】 有機エレクトロルミネセンス素子のような水及び／又は酸素に敏感な素子のための、遮蔽性の改善されたプラスチック基板

(57) 【要約】

【課題】 有機発光素子からの光の透過を妨げることなく、水及び酸素の浸透によるO L E Dの早期劣化を防ぐことのできる遮蔽性の改善されたO L E D用基板を提供する。

【解決手段】 本発明は、第一の導体と、第一の導体上の固有波長の光を放つ有機発光層と、有機発光層上の第二の導体と、少なくとも一方の導体上の透明又は実質的に透明な基板とを含む有機発光素子に関する。上記の基板は、所望の動作期間にわたり酸素及び／又は水による損傷から有機発光層を保護するのに有効な量でゲッタ物質の分散粒子を含んでいる。かかるゲッタ物質は、基板の透明性又は実質的透明性を維持するため、放出される光の固有波長よりも小さい粒度を有する。かかる素子の製造方法も開示される。



【特許請求の範囲】

【請求項 1】 第一の導体と、第一の導体上の固有波長の光を放つ有機発光層と、有機発光層上の第二の導体と、上記導体の少なくとも一方の上の透明又は実質的に透明な基板とを含んでいて、上記基板が所望の動作期間にわたり酸素及び／又は水による損傷から有機発光層を保護するのに有効な量でゲッタ物質の分散粒子を含んでおり、該ゲッタ物質が基板の透明性又は実質的透明性を維持すべく有機発光層の発する光の固有波長よりも小さい粒度を有する、有機発光素子。

【請求項 2】 前記ゲッタ物質を含む基板が透明である、請求項 1 記載の素子。

【請求項 3】 前記ゲッタ物質を含む基板が実質的に透明で若干の光の拡散を起こす、請求項 1 記載の素子。

【請求項 4】 前記ゲッタ粒子が固有波長の 1/2 未満の粒度を有する、請求項 1 記載の素子。

【請求項 5】 前記ゲッタ粒子が固有波長の 1/5 未満の粒度を有する、請求項 1 記載の素子。

【請求項 6】 前記ゲッタ粒子が約 200 ナノメートル未満の粒径を有する、請求項 1 記載の素子。

【請求項 7】 前記ゲッタ粒子が約 100 ナノメートル未満の粒径を有する、請求項 1 記載の素子。

【請求項 8】 前記ゲッタ粒子が基板に侵入した酸素及び水分子の吸収に有効な物質からなる、請求項 2 記載の素子。

【請求項 9】 前記ゲッタ粒子がアルカリ土類金属の酸化物、硫酸塩、ハロゲン化物又は過塩素酸塩からなる、請求項 8 記載の素子。

【請求項 10】 前記ゲッタ粒子が BaO、SrO、CaO 又は MgO からなる、請求項 9 記載の素子。

【請求項 11】 前記ゲッタ粒子が Ti、Mg、Ba 及び Ca の少なくともいずれかからなる、請求項 1 記載の素子。

【請求項 12】 前記基板が熱可塑性材料からなる、請求項 1 記載の素子。

【請求項 13】 前記熱可塑性材料がポリエステル、シリコン又はポリカーボネートである、請求項 12 記載の素子。

【請求項 14】 前記導体の両方の上に透明又は実質的に透明な基板を含む、請求項 1 記載の素子。

【請求項 15】 前記導体の一方の上に透明又は実質的に透明な基板と、他方の導体の上に透明でも実質的に透明でもない基板とを含む、請求項 1 記載の素子。

【請求項 16】 前記透明でも実質的に透明でもない基板が 100 ナノメートルを上回る粒度の粒子を含む、請求項 15 記載の素子。

【請求項 17】 前記透明又は実質的に透明な基板の上に遮蔽層をさらに含む、請求項 1 記載の素子。

【請求項 18】 第二の基板と第二の基板上の遮蔽層とをさらに含む、請求項 17 記載の素子。

【請求項 19】 前記遮蔽層が SiO₂ 又は Si₃N₄ からなる、請求項 17 記載の素子。

【請求項 20】 素子の少なくとも一方の面に、透明ポリマー又は実質的に透明なポリマーと該透明ポリマー中に分散したゲッタ粒子とからなる基板層を積層してシールを形成することを含む、水及び／又は酸素に敏感な素子を保護する方法であって、ゲッタ粒子が所望の動作期間にわたり酸素及び／又は水による損傷から素子を保護するのに有効な量で存在し、かつゲッタ粒子の粒度が基板の透明性又は実質的透明性を維持するのに十分小さい、方法。

【請求項 21】 前記水及び／又は酸素に敏感な素子が固有波長の光を放つ有機発光素子である、請求項 20 記載の方法。

【請求項 22】 前記ゲッタ粒子が固有波長の 1/2 未満の粒度を有する、請求項 21 記載の方法。

【請求項 23】 前記ゲッタ粒子が固有波長の 1/5 未満の粒度を有する、請求項 21 記載の方法。

【請求項 24】 前記ゲッタ粒子が約 200 ナノメートル未満の粒径を有する、請求項 20 記載の方法。

【請求項 25】 前記ゲッタ粒子が約 100 ナノメートル未満の粒径を有する、請求項 20 記載の方法。

【請求項 26】 前記ゲッタ粒子が基板層に侵入した酸素及び水分子を実質的に全部吸収するのに有効である、請求項 20 記載の方法。

【請求項 27】 前記ゲッタ粒子がアルカリ土類金属の酸化物、硫酸塩、ハロゲン化物又は過塩素酸塩からなる、請求項 20 記載の方法。

【請求項 28】 前記ゲッタ粒子が BaO、SrO、CaO 又は MgO からなる、請求項 27 記載の方法。

【請求項 29】 前記ゲッタ粒子が Ti、Mg、Ba 及び Ca の少なくともいずれかからなる、請求項 20 記載の方法。

【請求項 30】 前記基板が熱可塑性材料からなる、請求項 20 記載の方法。

【請求項 31】 前記熱可塑性材料がポリエステル、シリコン又はポリカーボネートである、請求項 30 記載の方法。

【請求項 32】 前記導体の両方に透明又は実質的に透明な基板を積層する工程をさらに含む、請求項 20 記載の方法。

【請求項 33】 前記導体の一方に透明又は実質的に透明な基板を積層し、他方の導体に透明でも実質的に透明でもない基板を積層することを含む、請求項 20 記載の方法。

【請求項 34】 前記透明でも実質的に透明でもない基板が 100 ナノメートルを上回る粒度の粒子を含む、請求項 20 記載の方法。

【請求項 35】 前記透明又は実質的に透明な基板に遮蔽層を積層する工程をさらに含む、請求項 20 記載の方

法。

【請求項36】 前記遮蔽層が蒸着によって積層される、請求項20記載の方法。

【請求項37】 第二の基板を積層するとともに、第二の基板に遮蔽層を積層する工程をさらに含む、請求項20記載の方法。

【請求項38】 前記遮蔽層が SiO_2 又は Si_3N_4 からなる、請求項35記載の方法。

【発明の詳細な説明】

【0001】

【発明の属する技術分野】本発明は、有機エレクトロルミネセンス素子のような水及び／又は酸素に敏感な素子に関する。さらに具体的には、本発明は有機エレクトロルミネセンスディスプレイ素子用の、遮蔽性の改善された基板に関する。

【0002】

【従来の技術】有機発光素子(OLED)は、通例、ガラスやシリコンのような基板上に形成された積層体からなる。有機発光固体の発光層と任意にはその隣接半導体層が陰極と陽極の間に挟まれる。半導体層は正孔注入層でも電子注入層でもよい。発光層は多数の蛍光性有機固体のいずれから選択し得る。発光層は複数の二次層からなるものでも単一の混合層からなるものでもよい。

【0003】陽極と陰極の間に電位差を印加すると、電子が陰極から任意要素の電子注入層に移動して最終的には有機物質の層に入る。同時に、正孔が陽極から任意要素の正孔注入層に移動して最終的には同じ有機発光層に入る。有機物質の層中で正孔と電子が出会うと、結合して光子を生じる。光子の波長は、光子が発生する有機物質の性質に依存する。OLEDから放出される光の色は、有機物質の選択、ドーパントの選択その他当技術分野で公知の技術で制御できる。各種OLEDから放出された光を混合すれば、様々な色の光を生み出すことができる。例えば、青色、赤色及び緑色の光を混合すれば白色光を生じさせることができる。

【0004】典型的なOLEDでは、放出された光が通過できるように陽極と陰極のいずれかは透明である。光をOLEDの両側から発することが望まれる場合には、陽極と陰極を共に透明にできる。

【0005】米国特許第5962962号には、基本的な有機発光素子が記載されている。OLEDは陽極、有機発光層及び陰極が順次積層された構成であり、有機発光層は陽極と陰極の間に挟まれている。一般に、陽極と陰極の間を流れる電流は有機発光層の様々な点を通して、それを発光させる。光を発する側の表面に位置する電極は透明又は半透明フィルムからなる。他方の電極は特殊な金属薄膜で形成され、金属でも合金でもよい。

【0006】OLEDは通例、低い活性化電圧(約5ボルト)、薄い発光層で形成したときの高速応答、注入電流に比例した高い輝度、自己発光による高度の可視性、

優れた耐衝撃性、及び固体素子の使用時の取扱いの容易さを始めとして多数の有益な特性を有する。OLEDは、テレビジョン、グラフィックディスプレイ装置、デジタル印刷及び照明に実用性を有する。OLEDの開発は今日までに多大な進展を遂げたが、課題は依然として存在する。例えば、OLEDはその長期安定性に関連した課題に今なお直面している。特に、動作中に有機フィルム層が素子の発光特性に悪影響を及ぼすような再結晶その他の構造変化を受けることがある。

【0007】有機発光素子の用途の拡大を妨げる要因の一つは、素子及び時として電極を構成する有機高分子又は低分子材料が環境に敏感なことである。特に、素子性能が水及び酸素の存在下で低下することはよく知られている。従来のOLEDを大気に暴露すると、寿命が短くなる。発光層中の有機物質は水蒸気及び／又は酸素と反応する。蒸着フィルムでは5000～35000時間の寿命、ポリマーでは5000時間を超える寿命が得られている。しかし、これらは通例水蒸気も酸素も存在しない室温動作について報告された値である。これらの条件外での動作に関連した寿命は大幅に短いのが通例である。

【0008】こうした故障の傾向は、可撓性プラスチック基板を有機エレクトロルミネセンス素子に使用を妨げる要因となっていた。プラスチックは概して水及び酸素に対する透過性が極めて高いからである。そのため、機械的柔軟性をもつ有機エレクトロルミネセンス素子は実用化されていなかった。

【0009】劣化を防ぐための幾つかの試みは、素子の発光時の発熱を除去することに集中していた。例えば、特開平4-363890号公報には、液状フッ化炭化水素の不活性液体化合物中に有機発光素子を保持する方法が開示されている。別の取り組みでは、劣化の原因の一つである水分を除去することに向けられてきた。特開平5-41281号公報には、液状フッ化炭化水素(具体的には上記の特開平4-363890号公報に開示された液状フッ化炭化水素と同じ)に合成ゼオライトのような脱水剤を配合して調製した不活性液体化合物中に有機発光素子を保持する方法が開示されている。さらに、特開平5-114486号公報には、陽極と陰極の少なくとも一方にフルオロカーボン油(具体的には、上記の特開平4-363890号公報に開示された液状フッ化炭化水素に含まれるもの)を封入した放熱層を設け、かかる放熱層を通して発光時に発生した熱を放射して素子の発光寿命を延ばす方法が開示されている。しかし、この方法は難しい追加製造工程を要する。

【0010】水及び／又は酸素の拡散に対する遮蔽層を与えるため、各種無機層でプラスチックを被覆することが試みられてきた。機械的柔軟性の可能性を保持したプラスチック基板を得るため、主な努力はプラスチック上に SiO_2 や Si_3N_4 のような無機皮膜を設けるもので

あった。しかし、現在まで、発光素子の劣化を防ぐための適切な系は発見されていない。その理由は、無機皮膜中のピンホールのような欠陥のためである。こうした欠陥は水及び／又は酸素に侵入経路を与える。なお、欠陥のない無機皮膜を設けることができたとしても、プラスチックと無機皮膜とでは熱膨張率に大きな違いがあるため、熱サイクル中に亀裂などの欠陥が多々生じる。

【0011】最近、プラスチック基板を用いない剛性素子には、活性有機エレクトロルミネセンス素子領域への水及び酸素の拡散を抑制するための数多くの設計が用いられている。一つの方法は、ガラス基板上で素子を製造し、それを別のスライドガラスで挟むというものである。この設計では、ガラスは水及び酸素に対して優れた遮蔽性を有するため、この設計の弱点はガラス基板とスライドガラスの接合に用いた材料にある。米国特許第5882761号に記載された別の方法は、ガラス基板上で素子を製造し、吸湿剤／乾燥剤を満たした気密室内に素子全体を収容するというものである。米国特許第5962962号に記載された別の方法は、不活性液体遮蔽層中に素子を収容するというものである。

【0012】

【発明が解決しようとする課題】有機発光素子からの光の透過を妨げることなく、水及び酸素の浸透によるOLEDの早期劣化を防ぐことのできる遮蔽性の改善されたOLED用基板を提供できれば望ましい。また、柔軟性を持ったかかる素子を提供することも望ましい。

【0013】

【課題を解決するための手段】有機発光素子のように水及び／又は酸素に敏感な素子のための、耐水性及び／又は耐酸性の向上したプラスチック基板について開示する。当該プラスチック基板は、粒度が有機発光素子の発する光の固有波長よりも小さくて基板の実質的透明性を維持するのに十分小さい（必須ではないが概して100ナノメートル（nm）未満の粒度）ゲッタ物質の粒子を充填した透明又は実質的に透明なポリマーからなる。

【0014】また、水及び／又は酸素に敏感な素子を保護する方法についても開示する。当該方法は、素子の少なくとも一方の面に、透明ポリマー又は実質的に透明なポリマーと該透明ポリマー中に分散したゲッタ粒子とからなる基板層を積層してシールを形成することを含むが、ゲッタ粒子の粒度は有機発光素子の発する光の固有波長よりも小さくて基板の実質的透明性を維持するのに十分小さい（必須ではないが概して100nm未満の粒度）。

【0015】

【発明の実施の形態】好ましい実施形態に関する以下の詳細な説明を添付図面と併せて参照することで、本発明の特徴及び利点についての理解を深めることができよう。なお、添付の図面において、類似構成要素は同一符号を用いて示した。

【0016】水及び／又は酸素に敏感な素子（特に有機発光素子）のための、耐水性及び／又は耐酸性の向上したプラスチック基板について開示する。なお、好ましい実施形態の説明は有機発光素子に関するものであるが、本発明は水及び／又は酸素に敏感なあらゆる素子（特に発光素子）に実際に適用できる。

【0017】「有機発光素子」とは、陽極と陰極の間に有機発光層を挟んでなる素子を意味する。通例、有機発光層は電流を流すと発光する電界発光有機固体からなる。当技術分野ではかかる物質は多数知られており、本発明は特定のものに限定されない。

【0018】一般に、有機発光素子は陰極と陽極のような2つの電極の間に有機発光層を配置してなるルミネセンスディスプレイとして提供される。陽極及び陰極が有機発光層に電荷キャリア（すなわち、正孔及び電子）を注入すると、それらは再結合して励起分子又は励起子を生じ、かかる分子又は励起子が消滅する時に光を放つ。かかる分子によって放出される光の色は、分子又は励起子の励起状態と基底状態とのエネルギー差に依存する。通例、印加電圧は約3～10ボルトであるが、30ボルトもしくはそれ以上に達することもあり、外部量子効率（放出光子／注入電子）は0.01～5%であるが、10%、20%、30%もしくはそれ以上に達する可能性もある。有機発光層は通例約50～500ナノメートルの厚さを有し、各電極は通例約100～1000ナノメートルの厚さを有する。

【0019】陰極は、一般に、比較的低い電圧で陰極から電子が放出されるように仕事関数の小さい材料からなる。陰極は、例えば、カルシウム或いは金、インジウム、マンガン、スズ、鉛、アルミニウム、銀、マグネシウム又はマグネシウム／銀合金のような金属からなるものでよい。別法として、陰極は電子注入を高めるため二層で構成することもできる。具体例には、LiFの薄い内層の上にそれより厚いアルミニウム又は銀の外層を設けたもの、或いはカルシウムの薄い内層の上にそれより厚いアルミニウム又は銀の外層を設けたものがある。

【0020】陽極は通例仕事関数の大きい材料からなる。陽極は、有機発光層中で生じた光がルミネセンスディスプレイの外部に放出されるように透明であるのが好ましい。陽極は、例えば、酸化インジウムスズ（ITO）、酸化スズ、ニッケル又は金からなるものでよい。電極は、真空蒸着やスパッタリングなどの慣用の蒸着技術で形成し得る。

【0021】本発明の実施形態では、様々な有機発光層を使用できる。一実施形態では、有機発光層は単一層からなる。有機発光層は、例えば、ルミネセンスを示す共役ポリマー、電子輸送分子と発光材料をドーブした正孔輸送ポリマー、又は正孔輸送分子と発光材料をドーブした不活性ポリマーでよい。有機発光層は発光性有機低分子の非晶質膜からなるものでもよく、かかる非晶質膜に

は他の発光性分子をドーピングする。

【0022】別法として、有機発光層は正孔注入、正孔輸送、電子注入、電子輸送及びルミネセンスの機能を果たす2以上の二次層からなるものでもよい。機能素子を得るのに必要とされるのは発光層だけである。ただし、二次層を追加すると一般に正孔と電子の再結合による発光効率が高まる。そこで、有機発光層は、正孔注入用二次層、正孔輸送用二次層、発光用二次層及び電子注入用二次層を含む1〜4層の二次層を含み得る。また、1以上の二次層は正孔注入、正孔輸送、電子注入、電子輸送及びルミネセンスなどの2以上の機能を果たす材料を含み得る。

【0023】以下、有機発光層が単一層からなる実施形態について説明する。

【0024】第一の実施形態では、有機発光層は共役ポリマーからなる。「共役ポリマー」という用語は、ポリマー主鎖に沿った非局在化 π 電子系を含むポリマーを意味する。非局在化 π 電子系はポリマーに半導性を与え、ポリマー主鎖に沿って高い移動度をもった正及び負電荷キャリアを担持する能力を与える。ポリマー膜の外来電荷キャリア濃度は十分低く、電極間に電界を印加するとポリマーに電荷キャリアが注入され、ポリマーから光を発する。共役ポリマーについては、例えば、R. H. Friend, Journal of Molecular Electronics, 4 (1988) 37-46で議論されている。

【0025】電圧の印加により発光する共役ポリマーの一例は、PPV (ポリ(p-フェニレンビニレン))である。PPVは約500〜690ナノメートルのスペクトル域の光を放つとともに、良好な耐熱亀裂性及び耐応力亀裂性を有する。適当なPPVフィルムは通例約100〜1000ナノメートルの厚さを有する。PPVフィルムは、PPV前駆体のメタノール溶液を基材にスピンコートし、真空炉で加熱することにより形成できる。

【0026】PPVの発光特性を保持しつつPPVに様々な改変を施すことができる。例えば、PPVのフェニレン環は所望に応じてアルキル、アルコキシ、ハロゲン及びニトロから独立に選択される1以上の置換基を有してもよい。本発明の実施形態では、PPVから誘導されるその他の共役ポリマーを使用してもよい。かかるPPV誘導体の例としては、(1)フェニレン環を縮合環系で置き換える(例えば、フェニレン環をアントラセンやナフタレン環系で置き換える)ことにより誘導されるポリマー(これらの代替環系もフェニレン環について上記で説明した種類の1以上の置換基を有し得る)、

(2)フェニレン環をフラン環などの複素環系で置き換えることにより誘導されるポリマー(かかるフラン環もフェニレン環について上記で説明した種類の1以上の置換基を有し得る)、及び(3)各フェニレン環その他の環系に結合したビニレン基の数を増加させることにより

誘導されるポリマーが挙げられる。上述の誘導体は様々なエネルギーギャップを有するので、所望の色範囲の光を放つ有機発光層の形成に際して選択肢が広がる。発光性共役ポリマーについてのさらに詳しい情報は米国特許第5247190号に記載されており、その開示内容は援用によって本明細書に取り込まれる。

【0027】その他の適当な共役ポリマーの例としては、2, 7-置換-9-置換フルオレン類、9-置換フルオレンオリゴマー及びポリマーのようなポリフルオレン類がある。かかるフルオレン類、オリゴマー及びポリマーの9位は、2つのヒドロカルビル基(任意には硫黄、窒素、酸素、リン又はケイ素の1以上のヘテロ原子を有していてもよい)；フルオレン環上の9位炭素と共に形成されたC₅₋₂₀環構造、又は9位炭素と共に形成され、硫黄、窒素又は酸素の1以上のヘテロ原子を含むC₄₋₂₀環構造；或いはヒドロカルビルリデン基で置換されている。一実施形態では、フルオレンの2位と7位はアリール基で置換され、該アリール基は架橋能又は連鎖延長能をもつ基或いはトリアルキルシロキシ基で置換されていてもよい。フルオレンポリマー及びオリゴマーは2位と7'位が置換されていてもよい。フルオレンオリゴマー及びポリマーのモノマー単位は2位と7'位で連結している。末端2, 7'-アリール基上の架橋能又は連鎖延長能をもつ基を連鎖延長又は架橋反応に付して2, 7'-アリール-9-置換フルオレンオリゴマー及びポリマー同士をさらに反応させれば、さらに高分子量のポリマーを合成できる。

【0028】上述のフルオレン類及びフルオレンオリゴマー又はポリマーは、慣用有機溶剤に容易に溶解する。それらは、スピンコート、スプレーコート、ディップコート及びロールコートなどの慣用技術で薄膜又は皮膜へと加工できる。かかる膜は硬化すると通常の有機溶剤に対する耐性と高い耐熱性を示す。かかるポリフルオレン類についてのさらに詳しい情報は米国特許第5708130号に記載されており、その開示内容は援用によって本明細書に取り込まれる。

【0029】本発明の例示的实施形態で使用し得るその他の適当なポリフルオレン類には、青色エレクトロルミネセンスを示すポリ(フルオレン-アントラセン)のようなポリ(フルオレン)コポリマーがある。これらのコポリマーは、2, 7-ジブromo-9, 9-ジ-n-ヘキシルフルオレン(DHF)のようなポリフルオレンサブユニットと、9, 10-ジブromoアントラセン(ANT)のような別のサブユニットとを含んでいる。DHFとANTとの高分子量コポリマーは、それらの対応アリールブロミドのニッケル触媒共重合により調製できる。最終ポリマーの分子量は、末端封鎖剤の2-ブromoフルオレンを重合の種々の段階で添加することによって調節できる。かかるコポリマーは熱安定性で、分解温度が400℃を上回っており、テトラヒドロフラン(THF)

やクロロホルムやキシレンやクロロベンゼンのような慣用有機溶剤に可溶である。これらは約455nmの波長の青色光を放つ。かかるポリフルオレン類についてのさらに詳しい情報は、Gerrit Klarner他, "Colorfast Blue Light Emitting Random Copolymers Derived from Di-n-hexylfluorene and Anthracene" Adv.

Mater., 10 (1998) 993-997に記載されており、その開示内容は援用によって本明細書に取り込まれる。

【0030】単一層素子の第二の実施形態では、有機発光層は分子ドープしたポリマーからなる。分子ドープしたポリマーは典型的には電荷輸送分子を不活性ポリマーバインダー中に分子分散させた二元固溶体からなる。電荷輸送分子は、正孔と電子がドープポリマー中を移動して再結合する能力を高める。不活性ポリマーは、利用し得るドーパント材料及びホストポリマーバインダーの機械的性質に関して多数の選択肢を与える。

【0031】分子ドープポリマーの一例は、ポリ(メチルメタクリレート) (PMMA) に、正孔輸送分子であるN, N'-ジフェニル-N, N'-ビス(3-メチルフェニル)-1, 1'-ビフェニル-4, 4'-ジアミン (TPD) と発光材料であるトリス(8-キノリノラト)アルミニウム (III) (Alq) を分子ドープしたものである。TPDは 10^{-3} cm²/ボルト・秒の高い正孔ドリフト移動度を有し、Alqはその発光特性の他に電子輸送特性をもつ発光性金属錯体である。

【0032】ドープ濃度は通例約50%であるが、TPDとAlqのモル比は例えば約0.4から1.0まで変更し得る。ドープPMMAフィルムは、TPDとAlqとPMMAを適量含むジクロロエタン溶液を混合し、この溶液を酸化インジウムスズ (ITO) 電極などの所望の基材上にディップコートすることによって製造できる。ドープPMMA層の厚さは通例約100ナノメートルである。電圧を印加して付勢すると、緑色光を発する。かかるドープポリマーについてのさらに詳しい情報は、Junji Kido他, "Organic Electroluminescent Devices Based on Molecularly Doped Polymers", Appl. Phys. Lett., 61, (1992) 761-763に記載されており、その開示内容は援用によって本明細書に取り込まれる。

【0033】本発明の別の実施形態では、有機発光層は2つの二次層からなる。第一の二次層は正孔輸送性、電子輸送性及び発光性を提供するもので、陰極に隣接して配置される。第二の二次層は正孔注入用二次層として機能するもので、陽極に隣接して配置される。第一の二次層は正孔輸送ポリマーに電子輸送分子と発光材料(例え

ば、染料又はポリマー)をドープしたものからなる。正孔輸送ポリマーは、例えばポリ(N-ビニルカルbazol) (PVK)などでよい。電子輸送分子は、例えば2-(4-ビフェニル)-5-(4-tert-ブチルフェニル)-1, 3, 4-オキサジアゾール (PBD)などでよい。発光材料は典型的には発光色を変化させる発光中心として機能する低分子又は高分子を含む。例えば、発光材料は有機染料のクマリン460(青色)、クマリン6(緑色)又はナイルレッドを含んでもよい。これらの材料は、例えば、Aldrich Chemical社、Lancaster Synthesis社、TCI America社及びLambda Physik社などから市販されている。これらの混合物の薄膜は、様々な量のPVK、電子輸送分子及び発光材料を含有するクロロホルム溶液のスピンコートによって形成できる。例えば、適当な混合物は100重量%のPVK、40重量%のPBD及び0.2~1.0重量%の有機染料からなる。

【0034】第二の二次層は正孔注入用二次層として作用し、例えばBayer社から入手可能なポリ(3, 4)エチレンジオキシチオフエン/ポリスチレンスルホネート (PEDT/PSS)を含んでもよく、スピンコートなどの慣用法で形成できる。電子輸送分子及び発光材料をドープした正孔輸送ポリマーについてのさらに詳しい情報は、Chung-Chih Wu他, "Efficient Organic Electroluminescent Devices Using Single-Layer Doped Polymer Thin Films with Bipolar Carrier Transport Abilities", IEEE Trans. On Elec. Devices, 44 (1997年) 1269-1281に記載されており、その開示内容は援用によって本明細書に取り込まれる。

【0035】本発明の例示的实施形態では、ゲッタ粒子を充填した透明ポリマーからなる(例えば、OLED用の)プラスチック基板が提供される。ゲッタ粒子の粒度は、OLEDの発する光の固有波長よりも実質的に小さい。通例、粒度は200nm未満、好ましくは200nm未満である。かかるゲッタ粒子は、材料の透明性を損なわずに水及び/又は酸素を吸収する作用をもつ。プラスチック基板は、OLEDの片側又は両側に配置し得る。別の実施形態では、プラスチック基板は透明無機膜でコートされる。

【0036】プラスチック基板は、強度、寸法及び/又は柔軟性/剛性の所望の組合せを保持すると同時にゲッタ粒子を含有できるなどといった所望の物理的性質を示す透明プラスチックから製造できる。基板として使用できる材料の例には、透明な熱可塑性樹脂及び熱硬化性樹脂があり、具体的には、ポリエチレンテレフタレート、

ポリカーボネート、シリコン及びポリメチルメタクリレートなどがある。基板層は、水及び／又は酸素に敏感な材料の寿命を所望通り延ばすのに十分な量のゲッタ粒子を含んだ保護カバーを与えるべく十分な厚さとすべきであるが、その下の水及び／又は酸素に敏感な素子の動作を損なうほど厚くすべきではない。

【0037】上記の通り、水及び／又は酸素を吸収する作用をもつゲッタ粒子は、OLEDの放つ光の固有波長よりもかなり小さい粒度をもつものが選択される。この粒度範囲の粒子はOLEDから放出される光をさほど散乱せず、そのため基板材料の透明性を損なわない。固有波長とは、OLEDの出力光スペクトルがピーク強度を示す波長として定義される。ゲッタ粒子の粒度は通例固有波長の1/2未満、好ましくは1/5未満である。通例、これらの比率は粒度200nm未満に相当し、好ましくは100nm未満に相当する。状況によっては若干大きな粒子が望ましいこともある（例えば、放出光を若干散乱させることが望まれる場合）。

【0038】水及び／又は酸素の「ゲッタ」として用いる物質は、ある種のアルカリ土類金属酸化物を始めとして、従来よりかかる機能をもつことが知られていたものから選択し得る。かかる物質には、特に限定されないがBaO、SrO、CaO及びMgOなどがある。さらに、ゲッタ粒子はTi、Mg、Ba及びCaのような様々な金属元素からも選択できる。通例、基板材料の透明性その他の所望の物理的性質をさほど低下させずに（基板の水及び／又は酸素除去能力を最大限に高めるため）最大限の吸収剤粒子を用いるのが望ましい。充填基板の透明性は、通例、基板に吸収されるのがOLED放出光の50%未満、好ましくは10%未満となるように選択される。ゲッタ粒子は、例えばポリエチレンテレフタレート、ポリカーボネート、シリコン又はポリメチルメタクリレートなどの透明な熱可塑性樹脂又は熱硬化性樹脂に添加される。ゲッタ粒子の添加は、パンバリーミキサーを用いるなど慣用の混合方法で実施できる。所望に応じて、凝集を防ぐためゲッタ粒子を表面処理してもよい。

【0039】得られたポリマー基板は、所望に応じて、O₂ 及びH₂O の遮蔽層として機能する追加の層でコートしてもよい。かかる遮蔽層は、例えばSiO₂ 又はSi₃O₄のような無機皮膜からなるものでもよい。皮膜は化学蒸着や積層などで形成される。

【0040】こうして得た被覆ポリマー基板上で有機発光素子を製造してもよい。逆に、かかる基板を既に完成したOLEDに追加してもよい。

【0041】素子を完全に封入するため、上述の第二のポリマー基板を素子のもう一方の側に設けてもよい。第二のポリマー基板についての選択基準は、第一のポリマー基板に関するものと概ね同じである。素子の片側だけに透明性が必要とされる場合、透明でない側のゲッタ粒子の粒度は100nm未満である必要はない。

【0042】図1は、本発明の一実施形態で構成されたOLEDを示す。OLED100は、基板105とその上の第一の導体110を含んでいる。第一の導体110の上には第二の導体115がある。これらの導体層の間には有機発光層120が配置されている。導体110、115及び有機発光層120の上にはトップコート130が設けられている。トップコート130は通例透明でOLED全体を封入し、保護する。これは好ましくはSiO₂ やSi₃N₄のような透明無機物で作られる。

【0043】基板105は通例実質的に平面でOLED構造全体を下方で支持する。ただし、基板は所望によっては非平面でも曲面でもよく、柔軟であってもよい。第一の導体110及び第二の導体115は電子注入層又は正孔注入層のいずれかとして機能し得る。導体からの正孔と電子が有機発光層120中で出会うと、光が放出される。OLED100はトップコート130と基板105のどちらから光を放出してもよい。

【0044】基板105は、通例、ポリエチレンテレフタレートやポリカーボネートやポリメチルメタクリレートのような透明熱可塑性樹脂から作られる。ゲッタ粒子107は基板材料にほぼランダムに分散している。基板材料の透明性を損なわないように、ゲッタ物質の粒度は好ましくは100nm未満（すなわち、「ナノ粒子」）である。かかるナノ粒子の具体例には、Nanophase Technologies社から市販されているBaO、SrO、CaO及びMgOがある。粒度100nm未満のアルカリ土類金属酸化物、硫酸塩、ハロゲン化合物及び過塩素酸塩など、その他の化合物も使用できる。

【0045】基板105は、SiO₂ やSi₃N₄のような無機トップコート130で被覆される。トップコートは素子を封入し、水及び酸素分子の顕著な侵入を防ぐ。酸素又は水分子（図示せず）が基板へと徐々に入り込んだときは、ゲッタ粒子107に吸収され、OLED100の損傷が防止される。

【0046】図2は、本発明の別の実施形態を示す断面図である。図2では、OLED100はその両側に基板105A及び105Bを含んでいる。このような二重の基板は、空気及び水の浸透からのOLED100の保護作用を高める。また、図2には示していないが、OLEDを基板材料で完全に封入することは容易であり、そうすれば酸素及び水の浸透から最大限に保護できる。

【0047】図2では基板105Aと105Bは同じものとして示してあるが、OLED100の片側が光を通さないときは、その側の基板の透明性は重要でなく、ゲッタ粒子107は基板の透明性を維持するための粒度を有する必要がない。

【0048】かかる構成を図3に示す。この場合、基板105Aは粒径100nm未満の分散ゲッタ粒子107Aを含んでおり、入射光を実質的に全部を通す。しか

10

20

30

40

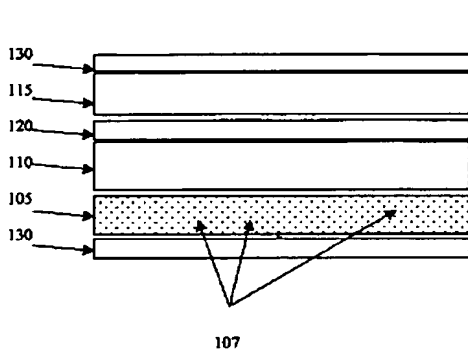
50

し、第二の基板105Bはこの実施形態では光を通す必要がなく、粒径が100nmを上回るゲッタ粒子107Bを含有する。第二の基板105B中での光透過は実質的に減衰又は遮蔽されるが、光はこの側から取り出されるように設計されていないので、OLEDの性能を損なうことはない。

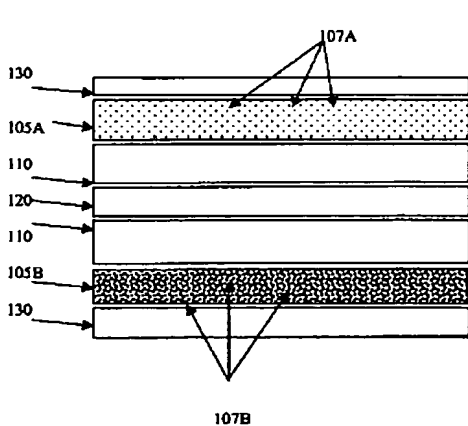
【0049】本発明で得られる素子は、無機皮膜しかもない素子よりも長い寿命を示すものと期待される。基板中のゲッタ粒子が無機皮膜層中の欠陥を通り抜けた水及び／又は酸素を吸収する作用をもつからである。さらに、ゲッタ粒子は基板層に分散しているので、ゲッタ物質の固体層よりも大幅に高い光透過率を与え、OLEDの効率を保つことができる。

【0050】以上の説明は、細かい事項が多数含まれているが、それらはもっぱら説明のために示したものであって、本発明を限定するものではない。本発明の技術的思想及び技術的範囲から逸脱することなく、上記の実施

【図1】



【図3】



形態に様々な変更を加えることが可能であるが、そうした変更は特許請求の範囲に包含される。

【図面の簡単な説明】

【図1】本発明の一実施形態に係る有機発光素子の側面図である。

【図2】本発明の別の実施形態に係る有機発光素子の側面図である。

【図3】本発明のさらに別の実施形態に係る有機発光素子の側面図である。

【符号の説明】

100 有機発光素子

105 基板

107 ゲッタ粒子

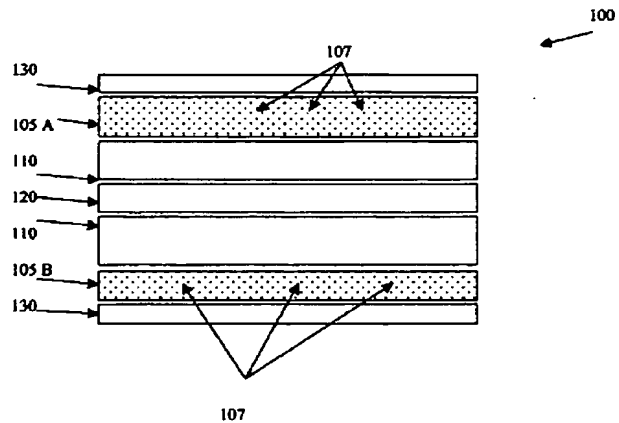
110 第一の導体

115 第二の導体

120 有機発光層

130 トップコート

【図2】



フロントページの続き

(51) Int. Cl. ⁷	識別記号	F I	ノート (参考)
C 0 8 L 101/00		C 0 8 L 101/00	
H 0 5 B 33/04		H 0 5 B 33/04	
33/14		33/14	A

F ターム(参考) 3K007 AB11 AB13 AB17 BB01 BB05
CA05 CA06 CB01 DA01 DB03
EA01 EB00
4J002 CF001 CG001 CP031 DD026
DE056 DE186 DG046 FD206
GF00

【外国語明細書】

1. Title of Invention

**PLASTIC SUBSTRATES WITH IMPROVED
BARRIER PROPERTIES FOR DEVICES SENSITIVE
TO WATER AND/OR OXYGEN, SUCH AS
ORGANIC ELECTROLUMINESCENT DEVICES**

2. Claims

1. An organic light emitting device, comprising:
a first conductor;
an organic light emitting layer overlying the first conductor which emits light of a characteristic wavelength;
a second conductor overlying the organic light emitting layer; and
a transparent or substantially transparent substrate overlying at least one of the conductors, the substrate comprising dispersed particles of a getter material in an amount effective to protect the organic light emitting layer from being damaged by oxygen and/or water during a desired period of operation, the getter material having a particle size less than the characteristic wavelength of the light emitted by the organic light emitting layer, so as to maintain the transparency or substantial transparency of the substrate.
2. The device of claim 1, wherein the substrate, including the getter material, is transparent.
3. The device of claim 1, wherein the substrate, including the getter material, is substantially transparent and causes some diffusion of light.
4. The device of claim 1, wherein the getter particles have a size which is less than one half the characteristic wavelength.

5. The device of claim 1, wherein the getter particles have a size which is less than one fifth the characteristic wavelength.

6. The device of claim 1, wherein the getter particles are less than about 200 nanometers in diameter.

7. The device of claim 1, wherein the getter particles are less than about 100 nanometers in diameter.

8. The device of claim 2, wherein the getter particles comprise a material effective at absorbing oxygen and water molecules that pass into the substrate layer.

9. The device of claim 8, wherein the getter particles comprise alkaline earth metal oxides, sulfates, halides, or perchlorates.

10. The device of claim 9, wherein the getter particles comprise BaO, SrO, CaO, or MgO.

11. The device of claim 1, wherein the getter particles comprise at least one of Ti, Mg, Ba, or Ca.

12. The device of claim 1, wherein the substrate comprises a thermoplastic material.

13. The device of claim 12, wherein the thermoplastic material is a polyester, a silicone, or a polycarbonate.

14. The device of claim 1, further comprising a transparent or substantially transparent substrate overlying both of the conductors.

15. The device of claim 1, further comprising a transparent or substantially transparent substrate over one of the conductors and a substrate which is not transparent or substantially transparent over the other conductor.

16. The device of claim 15, wherein the substrate which is not transparent or substantially transparent comprises particles of a size greater than 100 nanometers.

17. The device of claim 1, further comprising a barrier layer overlying the transparent or substantially transparent substrate.

18. The device of claim 17, further comprising a second substrate and a barrier layer overlying the second substrate.

19. The device of claim 17, wherein the barrier layer comprises SiO_2 or Si_3N_4 .

20. A method of protecting a device sensitive to water and/or oxygen, comprising applying to at least one surface of the device, so as to form a seal, a substrate layer comprising a transparent or substantially transparent polymer and getter particles dispersed within the transparent polymer, wherein the getter particles are present in an amount effective to protect the device from being damaged by oxygen and/or water during a desired period of operation, the getter particles having a particle size small enough so as to maintain the transparency or substantial transparency of the substrate.

21. The method of claim 20, wherein the device sensitive to water and/or oxygen is an organic light emitting device which emits light of a characteristic wavelength.

22. The method of claim 21, wherein the getter particles have a size which is less than one half of the characteristic wavelength.

23. The method of claim 21, wherein the getter particles have a size which is less than one fifth of the characteristic wavelength.

24. The method of claim 20, wherein the getter particles are less than 200 nanometers in diameter.

25. The method of claim 20, wherein the getter particles are less than 100 nanometers in diameter.

26. The method of claim 20, wherein the getter particles are effective at absorbing substantially all oxygen and water molecules that pass into the substrate layer.

27. The method of claim 20, wherein the getter particles are alkaline earth metal oxides, sulfates, halides, or perchlorates.

28. The method of claim 27, wherein the getter particles comprise BaO, SrO, CaO, or MgO.

29. The method of claim 20, wherein the getter particles comprise at least one of Ti, Mg, Ba, or Ca.

30. The method of claim 20, wherein the substrate comprises a thermoplastic material.

31. The method of claim 30, wherein the thermoplastic material is a polyester, a silicone, or a polycarbonate.

32. The method of claim 20, further comprising applying a transparent or substantially transparent substrate over both of the conductors.

33. The method of claim 20, further comprising applying a transparent or substantially transparent substrate over one of the conductors and a substrate which is not transparent or substantially transparent over the other conductor.

34. The method of claim 33, wherein the substrate which is not transparent or substantially transparent comprises particles of a size greater than 100 nanometers.

35. The method of claim 20, further comprising the step of applying a barrier layer overlying the transparent or substantially transparent substrate.

36. The method of claim 35, comprising applying the barrier layer by vapor deposition.

37. The method of claim 20, further comprising the step of applying a second substrate and a barrier layer overlying the second substrate.

38. The method of claim 35, wherein the barrier layer comprises SiO_2 or Si_3N_4 .

3. Detailed Description of Invention

BACKGROUND OF THE INVENTION

The present invention relates generally to devices sensitive to water and/or oxygen, such as organic electroluminescent devices. More particularly, the present invention relates to substrates with improved barrier properties for organic electroluminescent display devices.

Organic light emitting devices (OLEDs) typically comprise a laminate formed on a substrate such as glass or silicon. A light-emitting layer of a luminescent organic solid, as well as optional adjacent semiconductor layers, is sandwiched between a cathode and an anode. The semiconductor layers may be hole-injecting or electron-injecting layers. The light-emitting layer may be selected from any of a multitude of fluorescent organic solids. The light-emitting layer may consist of multiple sublayers or a single blended layer.

When a potential difference is applied across the anode and cathode, electrons move from the cathode to the optional electron-injecting layer and finally into the layer(s) of organic material. At the same time, holes move from the anode to the optional hole-injecting layer and finally into the same organic light-emitting layer(s). When the holes and electrons meet in the layer(s) of organic material, they combine, and produce photons. The wavelength of the photons depends on the material properties of the organic material in which the photons are generated. The color of light emitted from the OLED can be controlled by the selection of the organic material, or by the selection of dopants, or by other techniques known in the art. Different colored light may be generated by mixing the emitted light from different OLEDs. For example, white light can be produced by mixing blue, red, and green light.

In a typical OLED, either the anode or the cathode is transparent in order to allow the emitted light to pass through. If it is desirable to allow light to be emitted from both sides of the OLED, both the anode and cathode can be transparent.

U.S. Patent No. 5,962,962 describes a basic organic light emitting device. The OLED has a structure in which an anode, an organic light emitting layer, and a cathode are consecutively laminated, with the organic light emitting layer sandwiched between the anode and the cathode. Generally, electrical current flowing between the anode and cathode passes through points of the organic light emitting layer and causes it to luminesce. The electrode positioned on the surface through which light is emitted is formed of a transparent or semi-transparent film. The other electrode is formed of a specific thin metal film, which can be a metal or an alloy.

OLEDs typically have a number of beneficial characteristics, including a low activation voltage (about 5 volts), fast response when formed with a thin light-emitting layer, high brightness in proportion to the injected electric current, high visibility due to self-emission, superior impact resistance, and ease of handling of the solid state devices in which they are used. OLEDs have practical application in television, graphic display systems, digital printing and lighting. Although substantial progress has been made in the development of OLEDs to date, additional challenges remain. For example, OLEDs continue to face challenges associated with their long-term stability. In particular, during operation the layers of organic film may undergo recrystallization or other structural changes that adversely affect the emissive properties of the device.

One of the factors limiting the widespread use of organic light emitting devices has been the fact that the organic polymers or small molecule materials making up the device as well as, in some cases, the electrodes, are environmentally sensitive. In particular, it is well known that device performance degrades in the presence of water and oxygen. Exposing a conventional OLED to the atmosphere shortens its life. The organic material in the light-emitting layer(s) reacts with water vapor and/or oxygen. Lifetimes of 5,000 to 35,000 hours have been obtained for evaporated films and greater than 5,000 hours for polymers. However, these values

are typically reported for room temperature operation in the absence of water vapor and oxygen. Lifetimes associated with operations outside these conditions are typically much shorter.

This fault tendency has especially limited the use of mechanically flexible plastic substrates for organic electroluminescent devices, because plastics are generally highly permeable to water and oxygen. Thus, mechanically flexible organic electroluminescent devices have not been available for practical applications.

Some attempts at preventing degradation have focused on removing the heat generated during device illumination. For example, Japanese Patent JP 4-363890 discloses a method in which an organic light emitting device is held in an inert liquid compound of liquid fluorinated carbon. Other efforts have been directed at removing the water that is one of the causes of degradation. JP 5-41281 discloses a method in which an organic light emitting device is held in an inert liquid compound prepared by incorporating a dehydrating agent such as synthetic zeolite into liquid fluorinated carbon (specifically, the same as the liquid fluorinated carbon disclosed in the above JP 4-363890). Further, JP 5-114486 discloses a method in which a heat-radiating layer encapsulating a fluorocarbon oil (specifically, included in the liquid fluorinated carbon disclosed in the above JP-A-4-363890) is formed on at least one of the anode and the cathode, and heat generated during illumination is radiated through the heat-radiating layer to extend the light emission life of the device. However, this method entails additional and difficult manufacturing steps.

Attempts have been made to coat plastics with various inorganic layers to provide a barrier to water and/or oxygen diffusion. For plastic substrates that hold the possibility of being mechanically flexible, the main efforts have involved depositing an inorganic coating such as SiO_2 or Si_3N_4 onto the plastic. However, to date, an adequate system has not been found to prevent degradation of the illumination device. The reason for this is due to imperfections such as pinholes in the inorganic coating. These imperfections provide a path for water and/or oxygen entry. It should be noted that even if an organic coating can be applied without imperfections, imperfections

such as cracks often develop during thermal cycling due to the large mismatch in thermal expansion rates for plastics and inorganic coatings.

There are numerous designs of late to minimize water and oxygen diffusion into the active organic electroluminescent device region that have been utilized for rigid devices that do not utilize plastic substrates. One method is to fabricate the device on a glass substrate and then to sandwich it between another glass slide. In this design, because glass has excellent barrier properties for water and oxygen, the weak point in the design is usually the material used to join the glass substrate to slide. Another method described in U.S. Patent No. 5,882,761 is to fabricate the device on a glass substrate and then to encase the whole device in an airtight chamber filled with a desiccant/drying agent. Another method described in U.S. Patent No. 5,962,962 is to encase the device in an inert liquid barrier layer.

It would be desirable to provide a substrate with improved barrier properties for organic light emitting devices that could prevent premature deterioration of the elements of the OLED due to permeated water and oxygen without interfering with the light transmission from the OLED. It would also be desirable to provide such a device which was flexible.

BRIEF SUMMARY OF THE INVENTION

Plastic substrates for a device sensitive to water and/or oxygen, such as an organic light emitting device, with increased resistance to water and/or oxygen are disclosed. The plastic substrates comprise a transparent or substantially transparent polymer filled with particles of a getter material having a particle size which is smaller than the characteristic wavelength of light emitted by the organic light emitting device, and thus small enough so as to maintain the substantial transparency of the substrate, generally but not necessarily having a size of less than 100 nanometers (nm).

Also disclosed is a method of protecting a device sensitive to water and/or oxygen comprising applying to at least one surface of the sensitive device, so as to form a seal, a substrate layer comprising a transparent or substantially transparent

polymer and getter particles dispersed within the transparent polymer, wherein the getter particles have a particle size which is substantially smaller than the characteristic wavelength of light emitted by the light emitting device, and thus small enough to maintain the substantial transparency of the substrate, generally but not necessary having a size less than 100 nm.

DETAILED DESCRIPTION OF THE INVENTION

The features and advantages of the present invention can be understood more completely by reading the following detailed description of preferred embodiments in conjunction with the accompanying drawings, in which like reference indicators are used to designate like elements.

Plastic substrates for devices which are sensitive to water and/or oxygen, especially organic light emitting devices with increased resistance to water and/or oxygen, are disclosed. Although the discussion of the preferred embodiments relates to organic light emitting devices, it will be understood that it is in fact applicable to any device, especially those emitting light, which are sensitive to water and/or oxygen.

By "organic light emitting device" is meant a device comprising an organic light emitting layer sandwiched between an anode and a cathode. Typically, the organic light emitting layer comprises an electroluminescent organic solid which

fluoresces when subjected to a current. Numerous such materials are known in the art, and the present invention is not limited to a particular one.

Generally, the organic light emitting device is provided as a luminescent display which includes an organic light emitting layer disposed between two electrodes, e.g., a cathode and an anode. The anode and cathode inject charge carriers, i.e., holes and electrons, into the organic light emitting layer where they recombine to form excited molecules or excitons which emit light when the molecules or excitons decay. The color of light emitted by the molecules depends on the energy difference between the excited state and the ground state of the molecules or excitons. Typically, the applied voltage is about 3-10 volts but can be up to 30 volts or more, and the external quantum efficiency (photons out/electrons in) is between 0.01% and 5%, but could be up to 10%, 20%, 30%, or more. The organic light emitting layer typically has a thickness of about 50-500 nanometers, and the electrodes each typically have a thickness of about 100-1000 nanometers.

The cathode generally comprises a material having a low work function value such that a relatively small voltage causes emission of electrons from the cathode. The cathode may comprise, for example, calcium or a metal such as gold, indium, manganese, tin, lead, aluminum, silver, magnesium, or a magnesium/silver alloy. Alternatively, the cathode can be made of two layers to enhance electron injection. Examples include a thin inner layer of LiF followed by a thicker outer layer of aluminum or silver, or a thin inner layer of calcium followed by a thicker outer layer of aluminum or silver.

The anode typically comprises a material having a high work function value. The anode is preferably transparent so that light generated in the organic light emitting layer can propagate out of the luminescent display. The anode may comprise, for example, indium tin oxide (ITO), tin oxide, nickel, or gold. The electrodes can be formed by conventional vapor deposition techniques, such as evaporation or sputtering, for example.

A variety of organic light emitting layers can be used in conjunction with exemplary embodiments of the invention. According to one embodiment, the organic

light emitting layer comprises a single layer. The organic light emitting layer may comprise, for example, a conjugated polymer which is luminescent, a hole-transporting polymer doped with electron transport molecules and a luminescent material, or an inert polymer doped with hole transporting molecules and a luminescent material. The organic light emitting layer may also comprise an amorphous film of luminescent small organic molecules which can be doped with other luminescent molecules.

Alternatively, the organic light emitting layer may comprise two or more sublayers which carry out the functions of hole injection, hole transport, electron injection, electron transport and luminescence. Only the luminescent layer is required for a functioning device. However, the additional sublayers generally increase the efficiency with which holes and electrons recombine to produce light. Thus the organic light emitting layer can comprise 1-4 sublayers including, for example, a hole injection sublayer, a hole transport sublayer, a luminescent sublayer, and an electron injection sublayer. Also, one or more sublayers may comprises a material which achieves two or more functions such as hole injection, hole transport, electron injection, electron transport, and luminescence.

Embodiments in which the organic light emitting layer comprises a single layer will now be described.

According to a first embodiment, the organic light emitting layer comprises a conjugated polymer. The term conjugated polymer refers to a polymer which includes a delocalized pi-electron system along the backbone of the polymer. The delocalized pi-electron system provides semiconducting properties to the polymer and gives it the ability to support positive and negative charge carriers with high mobilities along the polymer chain. The polymer film has a sufficiently low concentration of extrinsic charge carriers than on applying an electric field between the electrodes, charge carriers are injected into the polymer and radiation is emitted from the polymer. Conjugated polymers are discussed, for example, in R.H. Friend, 4 Journal of Molecular Electronics 37-46 (1988).

One example of a conjugated polymer which emits light upon application of a voltage is PPV (poly(p-phenylenevinylene)). PPV emits light in the spectral range of about 500-690 nanometers and has good resistance to thermal and stress induced cracking. A suitable PPV film typically has a thickness of about 100-1000 nanometers. The PPV film can be formed by spin coating a solution of the precursor to PPV in methanol onto a substrate and heating in a vacuum oven.

Various modifications can be made to the PPV while retaining its luminescent properties. For example, the phenylene ring of the PPV can optionally carry one or more substituents each independently selected from alkyl, alkoxy, halogen, or nitro. Other conjugated polymers derived from PPV may also be used in conjunction with exemplary embodiments of the invention. Examples of such derivatives of PPV include: 1) polymers derived by replacing the phenylene ring with a fused ring system, e.g., replacing the phenylene ring with an anthracene or naphthalene ring system. These alternative ring systems may also carry one or more substituents of the type described above with respect to the phenylene ring; 2) polymers derived by replacing the phenylene ring with a heterocyclic ring system such as a furan ring. The furan ring may carry one or more substituents of the type described above in connection with the phenylene ring; 3) polymers derived by increasing the number of vinylene moieties associated with each phenylene or other ring system. The above described derivatives have different energy gaps, which allows flexibility in producing an organic light emitting layer which emits in a desired color range or ranges. Additional information on luminescent conjugated polymers is described in U.S. Patent 5,247,190, which is hereby incorporated by reference.

Other examples of suitable conjugated polymers include polyfluorenes such as 2,7-substituted-9-substituted fluorenes and 9-substituted fluorene oligomers and polymers. The fluorenes, oligomers and polymers are substituted at the 9-position with two hydrocarbyl moieties which may optionally contain one or more of sulfur, nitrogen, oxygen, phosphorous or silicon heteroatoms; a C_{5-20} ring structure formed with the 9-carbon on the fluorene ring or a C_{4-20} ring structure formed with the 9-carbon containing one or more heteroatoms of sulfur, nitrogen or oxygen; or a hydrocarbylidene moiety. According to one embodiment, the fluorenes are

substituted at the 2- and 7- positions with aryl moieties which may further be substituted with moieties which are capable of crosslinking or chain extension or a trialkylsiloxy moiety. The fluorene polymers and oligomers may be substituted at the 2- and 7'- positions. The monomer units of the fluorene oligomers and polymers are bound to one another at the 2- and 7'- positions. The 2,7'-aryl-9-substituted fluorene oligomers and polymers may be further reacted with one another to form higher molecular weight polymers by causing the optional moieties on the terminal 2,7'-aryl moieties, which are capable of crosslinking or chain extension, to undergo chain extension or crosslinking.

The above described fluorenes and fluorene oligomers or polymers are readily soluble in common organic solvents. They are processable into thin films or coatings by conventional techniques such as spin coating, spray coating, dip coating and roller coating. Upon curing, such films demonstrate resistance to common organic solvents and high heat resistance. Additional information on such polyfluorenes is described in U.S. Patent 5,708,130, which is hereby incorporated by reference.

Other suitable polyfluorenes which can be used in conjunction with exemplary embodiments of the invention include poly(fluorene) copolymers, such as poly(fluorene-co-anthracene)s, which exhibit blue electroluminescence. These copolymers include a polyfluorene subunit such as 2,7-dibromo-9,9-di-n-hexylfluorene (DHF) and another subunit such as 9,10-dibromoanthracene (ANT). High molecular weight copolymers from DHF and ANT can be prepared by the nickel-mediated copolymerization of the corresponding aryl dibromides. The final polymer molecular weight can be controlled by adding the end capping reagent 2-bromofluorene at different stages of the polymerization. The copolymers are thermally stable with decomposition temperatures above 400° C and are soluble in common organic solvents such as tetrahydrofuran (THF), chloroform, xylene, or chlorobenzene. They emit blue light having a wavelength of about 455 nm. Additional information on such polyfluorenes is described in Gerrit Klamer et al., "Colorfast Blue Light Emitting Random Copolymers Derived from Di-n-hexylfluorene and Anthracene", 10 Adv. Mater. 993-997 (1998), which is hereby incorporated by reference.

According to a second embodiment of a single layer device, the organic light emitting layer comprises a molecularly doped polymer. A molecularly doped polymer typically comprises a binary solid solution of charge transporting molecules which are molecularly dispersed in an inert polymeric binder. The charge transporting molecules enhance the ability of holes and electrons to travel through the doped polymer and recombine. The inert polymer offers many alternatives in terms of available dopant materials and mechanical properties of the host polymer binder.

One example of a molecularly doped polymer comprises poly(methylmethacrylate) (PMMA) molecularly doped with the hole transporting molecule N,N'-diphenyl-N,N'-bis(3-methylphenyl)-1,1'-biphenyl-4,4'-diamine (TPD) and the luminescent material tris(8-quinolinolato)-aluminum(III) (Alq). TDP has a high hole drift mobility of 10^{-3} cm²/volt-sec, while Alq is a luminescent metal complex having electron transporting properties in addition to its luminescent properties.

The doping concentration is typically about 50%, while the molar ratio of TDP to Alq may vary from about 0.4 to 1.0, for example. A film of the doped PMMA can be prepared by mixing a dichloroethane solution containing suitable amounts of TPD, Alq, and PMMA, and dip coating the solution onto the desired substrate, e.g., an indium tin oxide (ITO) electrode. The thickness of the doped PMMA layer is typically about 100 nanometers. When activated by application of a voltage, a green emission is generated. Additional information on such doped polymers is described in Junji Kido et al., "Organic Electroluminescent Devices Based on Molecularly Doped Polymers," 61 Appl. Phys. Lett. 761-763 (1992), which is hereby incorporated by reference.

According to another embodiment of the invention, the organic light emitting layer comprises two sublayers. The first sublayer provides hole transport, electron transport, and luminescent properties and is positioned adjacent the cathode. The second sublayer serves as a hole injection sublayer and is positioned adjacent the anode. The first sublayer comprises a hole-transporting polymer doped with electron transporting molecules and a luminescent material, e.g., a dye or a polymer. The

hole-transporting polymer may comprise poly(N-vinylcarbazole) (PVK), for example. The electron transport molecules may comprise 2-(4-biphenyl)-5-(4-tert-butylphenyl)-1,3,4-oxadiazole (PBD), for example. The luminescent material typically comprises small molecules or polymers which act as emitting centers to vary the emission color. For example, the luminescent materials may comprises the organic dyes coumarin 460 (blue), coumarin 6 (green), or nile red. The above materials are available commercially, for example from Aldrich Chemical Inc., Lancaster Synthesis Inc., TCI America, and Lambda Physik Inc. Thin films of these blends can be formed by spin coating a chloroform solution containing different amounts of PVK, electron transport molecules, and luminescent materials. For example, a suitable mixture comprises 100 weight percent PVK, 40 weight percent PBD, and 0.2-1.0 weight percent organic dye.

The second sublayer serves as a hole injection sublayer and may comprise poly(3,4)ethylenedioxythiophene/polystyrenesulphonate (PEDT/PSS), for example, available from Bayer Corporation, which can be applied by conventional methods such as spin coating. Additional information on hole-transporting polymers doped with electron transporting molecules and a luminescent material is described in Chung-Chih Wu et al., "Efficient Organic Electroluminescent Devices Using Single-Layer Doped Polymer Thin Films with Bipolar Carrier Transport Abilities," 44 IEEE Trans. On Elec. Devices 1269-1281 (1997), which is hereby incorporated by reference.

According to exemplary embodiments of the invention, a plastic substrate is provided, e.g., for an OLED, which substrate comprises a transparent polymer filled with getter particles. The size of the getter particles is substantially smaller than the characteristic wavelength of light emitted by the OLED. Typically, the particle size is less than 200 nm, preferably less than 100 nm. The getter particles act to absorb water and/or oxygen without interfering with material transparency. The plastic substrate may be placed on one or both sides of the OLED. In another embodiment, the plastic substrate is coated with a transparent inorganic film.

The plastic substrate can be made from any transparent plastic that exhibits the desired physical properties, such as ability to contain the getter particles while at the same time retaining the desired combination of strength, size and/or flexibility/rigidity properties. Examples of materials which can be used for the substrate include transparent thermoplastics and thermosets, more particularly, materials such as polyethylene terephthalate, polycarbonate, silicone, or polymethylmethacrylate. The substrate layer should be sufficiently thick so as to provide a protective covering containing a sufficient amount of getter particles to obtain a desired prolongation of the life of the water and/or oxygen sensitive material, but not so thick such that it interferes with the operation of the water and/or oxygen sensitive device underlying it.

The getter particles which act to absorb water and/or oxygen, as indicated above, are chosen to have a size that is substantially less than the characteristic wavelength of light emitted by the OLED. Particles in this size range do not effectively scatter the light emitted by the OLED, and hence do not interfere with the transparency of the substrate material. The characteristic wavelength is defined as the wavelength at which the peak intensity of the OLED output light spectrum occurs. The size of the getter particles is typically less than $1/2$, and preferably less than $1/5$, of the characteristic wavelength. Typically, these ratios correspond to particle sizes of less than 200 nm, and preferably less than 100 nm. In some circumstances, somewhat larger particles can be desirable, for example where it is desired to have some scattering of the emitted light.

The materials for use as the "getters" for water and/or oxygen can be selected from those conventionally known to have such function, including certain alkaline earth metal oxides. They include, but are not limited to, BaO, SrO, CaO and MgO. Additionally, the getter particles can be selected from various metallic elements such as Ti, Mg, Ba, and Ca. Typically, it is desirable to employ the maximum amount of absorbent particles (in order to maximize the ability of the substrate to scavenge for water and/or oxygen) without causing a substantial diminution in transparency or other desired physical properties of the substrate material. The transparency of the filled substrate is typically chosen such that less than 50% of the light emitted by the

OLED is absorbed in the substrate and preferably less than 10%. The getter particles are added into a transparent thermoplastic or thermoset such as polyethylene terephthalate, polycarbonate, silicone, or polymethylmethacrylate, for example. This process of adding getter particles can be carried out by a conventional mixing process such as one employing a Banbury mixer. If desired, the getter particles may be surface treated to inhibit agglomeration.

The resulting polymer substrate may optionally be coated with an additional layer serving as a barrier to O_2 and H_2O . Such barrier layer may comprise, for example, an inorganic coating such as SiO_2 or Si_3N_4 . The coating is applied, for example, by chemical vapor deposition or by lamination.

An organic light emitting device can then be fabricated onto the resulting coated polymer substrate. Conversely, such a substrate can be added to an already completed OLED.

A second polymer substrate as described above can be deposited on a second side of the device in order to completely encapsulate the device. The selection criteria for the second polymer substrate are generally the same as for the first polymer substrate. If transparency is only required for one side of the device, then the getter particles for the non-transparent side do not have to be less than 100 nm.

Figure 1 discloses an OLED constructed according to an exemplary embodiment of the invention. The OLED 100 includes a substrate 105 and a first conductor 110 overlying the substrate 105. Overlying the first conductor 110 is a second conductor 115. Sandwiched between the conductor layers is an organic light emitting layer 120. Overlying the conductors 110, 115 and the organic light emitting layer 120 is a top coating 130. The top coating 130 is typically transparent and provides sealing and protection for the entire OLED. It is preferably made of transparent inorganics, such as SiO_2 or Si_3N_4 .

The substrate 105 is typically substantially planar and underlies and provides support for the entire OLED structure. The substrate, however, can also have a non-planar or curved surface and can be flexible, if desired. The first and second

conductors 110 and 115 may function as either electron injecting or hole injecting layers. When the holes and electrons from the conductors meet in the organic light emitting layer 120, light is emitted. The OLED 100 may emit light through either the top coating 130 or the substrate 105.

The substrate 105 is typically made of a transparent thermoplastic such as polyethylene terephthalate, polycarbonate or polymethylmethacrylate. Getter particles 107 are dispersed in the substrate material in an approximately random manner. The getter materials preferably have a particle size less than 100 nm (i.e., "nanoparticles") so that they do not interfere with the transparency of the substrate material. Examples of such nanoparticles that are commercially available (from Nanophase Technologies Corporation) include BaO, SrO, CaO, and MgO. Other compounds such as alkaline metal oxides, sulfates, metal halides, and perchlorates with particle sizes less than 100 nm can also be utilized.

The substrate 105 is coated with an inorganic top coating 130 such as SiO_2 or Si_3N_4 . This coating seals the device and prevents significant intrusion of water and oxygen molecules. When oxygen or water molecules (not shown) eventually pass into the substrate, the molecules may be absorbed by the getter particles 107, preventing damage to the OLED 100.

Figure 2 shows a cross section of another embodiment of the invention. In Figure 2, the OLED 100 includes substrates 105A, 105B on opposite sides of the OLED. This doubling of the substrate increases the protection of the OLED 100 against air and water permeation. Also, although not shown in Figure 2, the OLED could easily be completely encased in substrate material, which would provide maximum protection against oxygen and water permeation.

While both substrates 105A, 105B are shown identically in Figure 2, if one side of the OLED 100 does not allow light through by design, the transparency of the substrate on that side is not important, and the getter particles 107 would not then need to have a size so as to maintain the transparency of the substrate.

Such an arrangement is shown in Figure 3. Here, substrate 105A comprises dispersed getter particles 107A of less than 100 nm in diameter, and will thus pass substantially all light that is projected at it. However, a second substrate 105B is not required to pass light in this particular embodiment, and therefore contains getter particles 107B of greater than 100 nm in diameter. While the light transmittance through the second substrate 105B is substantially muted or blocked, this does not detract from the performance of the OLED, because light was not designed to travel through this end.

The resulting device is expected to exhibit a longer life than a device with an inorganic coating alone because the getter particles within the substrate act to absorb water and/or oxygen that make it through imperfections in the inorganic coating layer. Moreover, such a distribution of getter particles in the substrate layer will allow much greater transmittance of light than a solid layer of getter material, maintaining the efficiency of the OLED.

While the foregoing description includes many details, it is to be understood that these have been included for purposes of explanation only, and are not to be interpreted as limitations of the present invention. Many modifications to the embodiments described above can be made without departing from the spirit and scope of the invention, as is intended to be encompassed by the claims.

4. Brief Description of Drawings

Figure 1 is a side perspective view of an organic light emitting device according to an exemplary embodiment of the invention;

Figure 2 is a side perspective view of an organic light emitting device according to another embodiment of the invention; and

Figure 3 is a side perspective view of an organic light emitting device according to another embodiment of the invention.

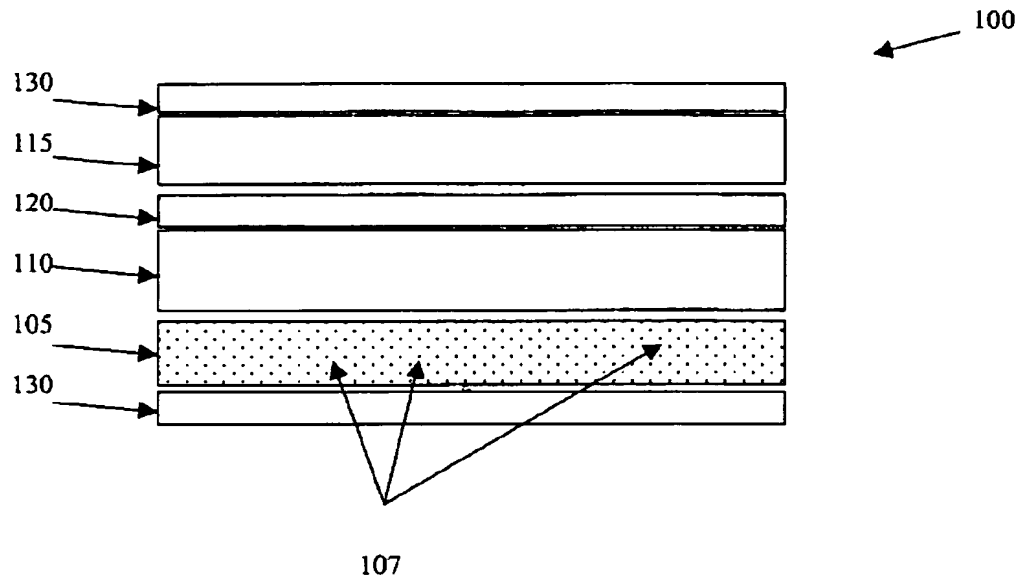
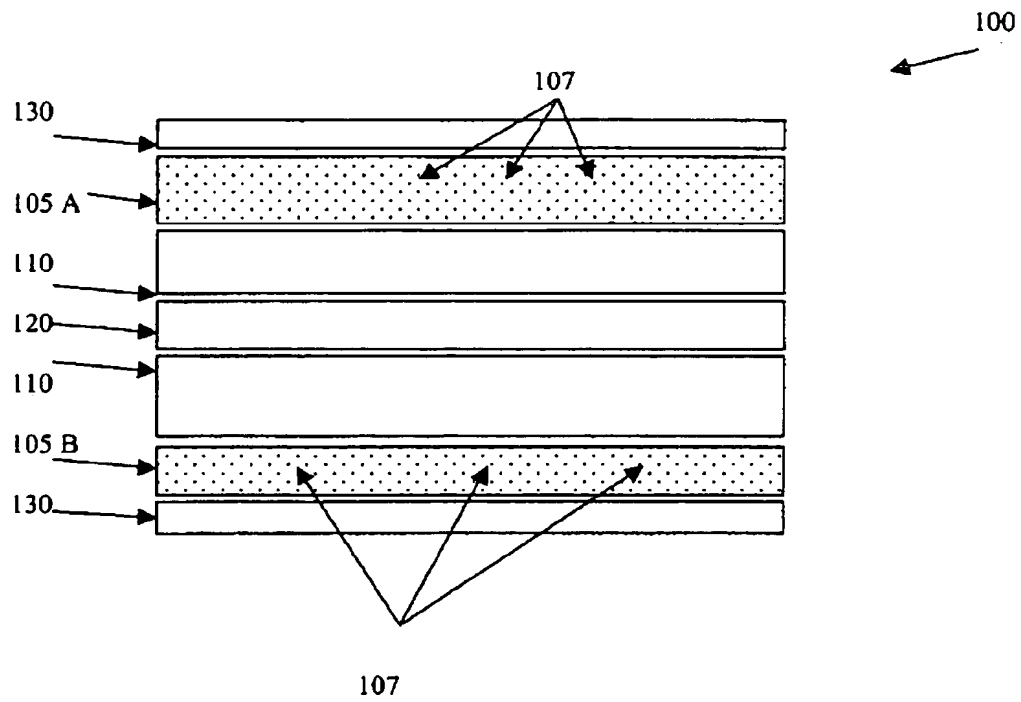
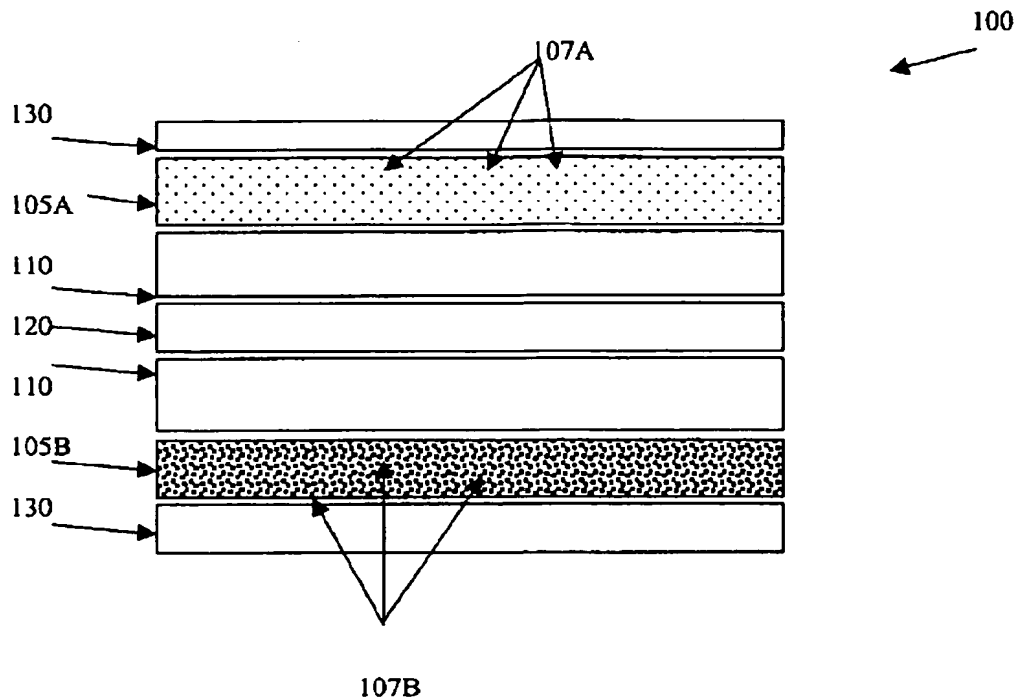
FIG. 1**FIG. 2**

FIG. 3.**1. Abstract**

The invention relates to an organic light emitting device comprising a first conductor, a organic light emitting layer overlying the first conductor which emits light of a characteristic wavelength, a second conductor overlying the organic light emitting layer, and a transparent or substantially transparent substrate overlying at least one of the conductors. The substrate comprises dispersed particles of a getter material in an amount effective to protect the organic light emitting layer from being damaged by oxygen and/or water during a desired period of operation. The getter material has a particle size small enough that is smaller than the characteristic wavelength of the emitted light, so as to maintain the transparency or substantial transparency of the substrate. A method for making the device is also disclosed.

2. Representative Drawing: Figure 1